Zur Kenntnis der Merkaptane der Anthrachinonreihe.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt der

Naturwissenschaftlich-Mathematischen Fakultät

der

Albert-Ludwigs-Universität

zu

Freiburg im Breisgau

von

Ernst Geiringer

aus

Wien.

Freiburg i B.
Speyer & Kaerner, Universitätsbuchhandlung.
1911.

Dekan:
Geh. Hofrat Prof. **Dr. Himstedt.**

Referent:
Professor **Dr. Gattermann.**

Druck von A. Bonz' Erben in Stuttgart.

Die im Nachfolgenden beschriebenen Versuche knüpfen sich an Arbeiten an, die in den letzten Jahren im hiesigen Laboratorium auf Veranlassung von Professor Gattermann unternommen worden sind und in letzter Linie die Darstellung von Merkaptanen der Anthrachinonreihe bezwecken. Um wie bei den Oxyanthrachinonen die Abhängigkeit der färbenden Eigenschaften von der Anzahl der Hydroxylgruppen, deren gegenseitiger Stellung zueinander, sowie von überdies vorhandenen Substituenten zu ermitteln, war es erforderlich, eine möglichst große Zahl der verschiedensten Merkaptane darzustellen und diese miteinander zu vergleichen.

Mir wurde nun zunächst die Aufgabe gestellt, das 1-Amino-2-Methoxyanthrachinon herzustellen, und aus diesem über das Kernrhodanid das 2-Methoxy-1-Anthrachinonmerkaptan zu gewinnen.

Ich beabsichtigte nun folgenden Weg einzuschlagen: Von der β-Sulfosäure des Anthrachinons ausgehend, wollte ich mittelst Kaliummethylat das β-Methoxyanthrachinon herstellen, es hierauf nitrieren, und das Nitromethoxyanthrachinon reduzieren. Durch Diazotieren

des derart erhaltenen Aminomethoxyanthrachinons und Verkochen der Diazolösung mit KSCN sollte das Kernrhodanid erhalten werden, das ich dann weiter zu verarbeiten beabsichtigte. Dieser direkte Weg konnte jedoch nicht durchwegs eingehalten werden. Bereits die Darstellung des β-Methoxyanthrachinons bereitete Schwierigkeiten, indem der nach der erwähnten Methode erhaltene Stoff so stark mit Anthrachinon verunreinigt war, daß er mangels geeigneter Reinigungsmethoden zur weiteren Verarbeitung völlig ungeeignet erschien. Ich stellte deshalb später das β-Methoxyanthrachinon stets durch Methylierung von β-Oxyanthrachinon mittelst Dimethylsulfat dar, welche Methode sich als äusserst brauchbar erwies.

Auch die Nitrierung des β-Methoxyanthrachinons zu 1-Nitro-2-Methoxyanthrachinon gelang nicht nach Wunsch. Das Nitrierungsprodukt war ein Gemenge, das der Hauptsache nach aus 1,-3-Dinitro-2-Methoxyanthrachinon bestand und nur geringe Mengen des gesuchten Stoffes enthielt. Ich zog es deshalb vor, β-Oxyanthrachinon zu nitrieren und das entstandene 1-Nitro-2-oxyanthrachinon mittelst Dimethylsulfat zu methylieren, was nach Umgehung verschiedener Schwierigkeiten einwandfrei gelang.

Bei der mit alkoholischem Na_2S vorgenommenen Reduktion des 1-Nitro-2-methoxyanthrachinons entstanden außer dem gesuchten 1-Amino-2-methoxyanthrachinon auch größere Mengen von 2-Methoxy-1-Anthrachinonmerkaptan, indem das Nitromethoxyanthrachinon auf folgende Weise mit dem Na_2S reagierte:

$$C_{15}O_3H_9\,|\,NO_2 + Na\,|\,SNa = C_{15}O_3H_9SNa + NaNO_2.$$

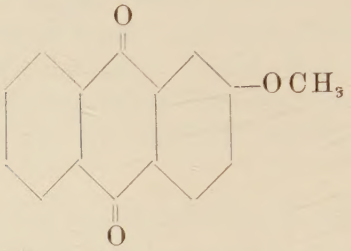
Ich erhielt hier also auf direktem Weg das gesuchte Merkaptan, dessen Identität mit dem über das Rhodanid erhaltenen Stoff ich später feststellte.

Die Darstellung des Rhodanids aus dem Amin gelang ohne Schwierigkeiten, ebenso seine Aufspaltung durch alkoholisches Kali. Zur Charakterisierung des so erhaltenen 2-Methoxy-1-Antrachinonmerkaptans wurden verschiedene Derivate, wie der Methyläther, der Phenyläther, ferner der Äthylen- und der Acetylenäther hergestellt.

Um den Konstitutionsbeweis der besprochenen Verbindungen zu erbringen, beabsichtigte ich zunächst von dem 1-Nitro-2-oxyanthrachinon durch Reduktion zu dem bekannten 1-Amino-2-oxyanthrachinon zu gelangen. Da dieses jedoch ohne zu schmelzen sublimiert und es mir außerdem nicht gelang, Derivate dieser Verbindung zu erhalten, wie am Schlusse dieser Arbeit eingehend besprochen werden soll, war dieser Stoff derart schlecht charakterisiert, daß ich mich einen weiteren Konstitutionsnachweis zu erbringen bemühte.

Ich stellte von 1-Nitro-2-methoxyanthrachinon ausgehend den in der Literatur beschriebenen Dimethyläther des Alizarins dar, wobei ich nach den Angaben des D. R. P. 158278 (Friedländer VIII 265) (Höchster Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning) verfuhr. Da ich jedoch den Dimethyläther nicht absolut rein erhalten konnte, behandelte ich ihn (nach den Vorschriften desselben Patentes) mit konz. H_2SO_4, wodurch die α-Methylgruppe abgespalten und der β-Methyläther des Alizarins erhalten wurde. Die Eigenschaften dieses Stoffes stimmten vollkommen mit den diesbezüglichen Literaturangaben überein, so daß er als einwandfreie Grundlage des Konstitutionsbeweises gelten durfte.

β-Methoxyanthrachinon.



Ich versuchte das β-Methoxyanthrachinon zunächst aus Anthrachinon-β-sulfosaurem Kalium durch Erhitzen mit methylalkoholischem Kali unter Druck herzustellen.

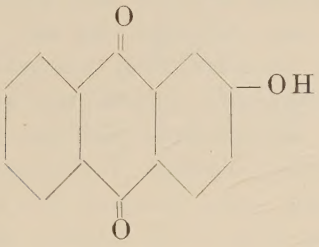
$$C_{14}H_7O_2\,SO_3K + K\,OCH_3 = C_{14}H_7O_2OCH_3 + K_2SO_3.$$

Dabei wurde folgendermaßen verfahren:

5 g des sulfosauren Salzes wurden mit 7 g KOH und 35 ccm Methylalkohol drei Stunden im Autoklaven auf 120—130° erhitzt. Es bildete sich eine intensiv rot gefärbte Flüssigkeit, die zur Ausfällung des gebildeten Methoxyanthrachinons mit dem dreifachen Volumen Wasser versetzt wurde, worauf der Niederschlag abfiltriert und mit heißem Wasser gut ausgewaschen wurde. (Die rote Farbe des Filtrates rührt von dem als Nebenprodukt entstandenen wasserlöslichen Kaliumsalz des β-Oxyanthrachinons her.) Bei der Reinigung des Methoxyanthrachinons zeigte sich, daß es mit erheblichen Mengen von Anthrachinon, die bei der Reaktion als Nebenprodukt entstehen, verunreinigt war, so daß es 6—8maligen Umkristallisierens aus Alkohol bedurfte, um reines β-Methoxyanthrachinon in weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 195° zu erhalten. Dabei sank die Ausbeute auf 30—35% der berechneten Menge.

Deshalb unternahm ich den Versuch, die Verbindung durch Methylieren von β-Oxyanthrachinon mittelst Dimethylsulfat zu erhalten.

Das hierzu verwendete β-Oxyanthrachinon



verdanke ich teils der Güte der Farbfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld, teils stellte ich es mir selbst durch Diazotieren und Verkochen aus β-Aminoanthrachinon her.

10 g Aminoanthrachinon wurden in schwefelsaurer Lösung nach einer bekannten Vorschrift diazotiert (Koch, Dissert. Freib. i. B. 1910). Die Diazolösung wurde auf Eis gegossen, wobei sich kristallinisches Diazosulfat neben wenig unverändertem Aminoanthrachinon abschied. Das Gemisch wurde mit 3 l Wasser versetzt und kurze Zeit gekocht, wobei sich unter heftiger Stickstoffentwicklung braungelbe Flocken von Oxyanthrachinon bildeten. Der Niederschlag wurde zwecks Trennung von unverändertem Aminoanthrachinon in heißer Kalilauge gelöst, worauf aus dem wie bereits erwähnt intensiv rot gefärbten Filtrate das freie Oxyanthrachinon durch Salzsäure gefällt wurde. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig erhielt man grünstichig gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 304°, was mit den Literaturangaben über diesen Stoff übereinstimmt. Auch das Elberfelder Präparat sowie eine Mischung aus gleichen Teilen des von mir hergestellten Präparates mit dem Elberfelder Präparat zeigten den gleichen Schmelzpunkt.

Bei der Methylierung des β-Oxyanthrachinons verfuhr ich folgendermaßen: (Vergl. Darstellung von Anisol, Ullmann, Liebigs Ann. 327, 114) 10 g β-Oxyanthrachinon wurden mit 2,5 g KOH und

25 ccm Wasser versetzt. Dann wurde bis zur fast vollständigen Lösung erwärmt und filtriert. Das Filtrat wurde nach dem Abkühlen bis auf etwa 30° bis 40° in einem mit Rückflußkühler verbundenen Kolben mit 10 ccm Dimethylsulfat versetzt und kräftig geschüttelt, wobei durch abwechselndes Erhitzen auf dem Wasserbad und darauf folgendes Eintauchen in Kühlwasser die Temperatur stets zwischen 40° und 60° erhalten wurde. Nach etwa 5—10 Minuten begann sich langsam ein weißer Niederschlag von Methoxyanthrachinon abzuscheiden. Während der ganzen Dauer der Reaktion mußte durch tropfenweisen Zusatz von Alkali dafür gesorgt werden, daß die rote Farbe der Lösung nicht in weiß umschlug, da die Wirksamkeit des Dimethylsulfats an einen stets vorhandenen geringen Überschuß von Alkali gebunden ist. Die Reaktion wurde beendet, sobald die rote Farbe der Lösung sich nicht mehr wesentlich änderte. Nun wurde nach Zusatz einer größeren Menge Alkali kräftig gekocht, um eventuell noch vorhandenes Dimethylsulfat zu zerstören und sodann heiß filtriert. Der weiße Rückstand wurde nach zweimaligem Auskochen mit heißem Alkali aus Alkohol umkristallisiert, worin er ziemlich schwer löslich ist, wobei die charakteristischen weißen, beim Trocknen verfilzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 196° erhalten wurden. Die Identität dieser Verbindung mit der aus der Sulfosäure erhaltenen wurde überdies durch den Mischschmelzpunkt festgestellt. Die Ausbeute betrug nach dieser Methode etwa 85° der Theorie.

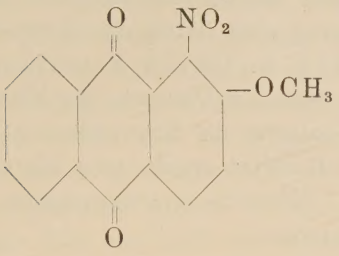
Analyse:

0,1280 g gaben 0,3546 g CO_2
0,0498 g H_2O

Für $C_{15}O_3H_{10}$ Mol. Gew. 238,08.

Berechnet:	Gefunden:
C : 75,60 %	75,56 %
H : 4,23 %	4,35 %

1-Nitro-2-Methoxyanthrachinon.

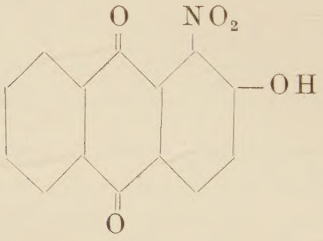


Der Angabe eines Patentes der Höchster Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning (D.R.P. 158728 Beispiel I, Friedländer VIII, 265) folgend, versuchte ich das Nitromethoxyanthrachinon durch Nitrierung von Methoxyanthrachinon zu erhalten.

10 g β-Methoxyanthrachinon wurden in 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst und unter Eiskühlung mit einem Gemisch von 4,5 g konzentrierter Salpetersäure (Dichte 1,395; 63 g HNO_3 auf 100 g Salpetersäure) und 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure, ebenfalls nach vorherigem Abkühlen des Nitriergemisches, langsam versetzt. Die anfangs rubinrote Farbe der nahezu undurchscheinenden Lösung hellte sich nach etwa 20 Minuten plötzlich auf, doch war die Nitrierung erst nach 12stündigem Stehen in der Kälte beendet. Die Lösung wurde dann auf Eis gegossen, wobei sich ein hellgelber Niederschlag abschied, der vielmals aus Eisessig umkristallisiert wurde. Trotzdem gelang es nicht, gänzlich reines Nitromethoxyanthrachinon zu erhalten. Der unscharfe Schmelzpunkt von etwa 260° und die stets zu hohen Resultate bei mehrfachen Stickstoffanalysen ergaben die Vermutung, daß es sich um eine Verunreinigung mit 1-, 3-Dinitro-2-Methoxyanthrachinon handelte, das trotz des geringen Überschusses an Sal-

petersäure und der niedrigen Temperatur neben unverändert gebliebenem aber leicht durch Umkristallisieren zu entfernendem Methoxyanthrachinon entstanden war. Diese Vermutung wird durch das Beispiel 2 des bereits angeführten D.R.P. 158278 Friedländer VIII 265 gestützt. Da auch ein Versuch, die Nietrierung wasserfrei mit Kalisalpeter in Schwefelsäure durchzuführen, kein besseres Resultat ergab, ging ich daran, die Verbindung aus 1-Nitro-2-oxyanthrachinon durch Methylierung herzustellen.

1-Nitro-2-Oxyanthrachinon.



Diese Verbindung wurde durch Nitrieren von β-Oxyanthrachinon hergestellt. 4,5 g Oxyanthrachinon wurden in heißem Eisessig gelöst und mit 2 g konzentrierter Salpetersäure (Dichte 1,395 wie oben) versetzt. Die Lösung wurde dann aufgekocht und mit heißem Wasser bis zur beginnenden Trübung verdünnt. Nach dem Erkalten kristallisierten aus der Lösung dunkelgelbe Nadeln von Nitrooxyanthrachinon. Es zeigte sich jedoch, daß daneben durch die hohe Temperatur begünstigt, nicht unerhebliche Mengen 1-,3-Dinitro-2-oxyanthrachinon entstanden waren (vergl. Simon, Ber. 14,464), die nicht leicht entfernt werden konnten.

Schließlich gelangte ich unter Vermeidung hoher Temperaturen folgendermaßen zum Ziel: 5 g β-Oxyanthrachinon wurden in 25 ccm konzentrierte Schwefel-

säure eingetragen, worauf nach gelindem Erwärmen die tiefrote Lösung vom ungelösten Oxyanthrachinon durch Filtrieren über Glaswolle getrennt wurde. Hierauf wurde sie unter Eiskühlung langsam mit einer Mischung von 2,5 g konzentrierter Salpetersäure und 5 ccm H_2SO_4 versetzt und über Nacht in der Kälte stehen gelassen. Das Reaktionsgemisch wurde auf Eis gegossen, wobei das Nitrooxyanthrachinon in hellgelben Flocken ausfiel.

Beim Umkristallisieren der Verbindung trat nun der merkwürdige Fall ein, daß ich je nach Wahl der Kristallisationsmittel und -bedingungen verschiedene Modifikationen desselben Stoffes erhielt. Und zwar ergaben sich aus Eisessig grobe, würfelförmige, gelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 274°, die an der Luft sehr rasch unter intensivem Geruch nach Eisessig verwitterten. Aus verdünntem Eisessig kristallisierten lange gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 270°, etwas beständiger als die groben Kristalle aber ebenfalls an der Luft, rascher bei gelindem Erwärmen, unter Wasserabgabe verwitternd. Aus Alkohol erhielt ich kurze, seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 268°, die auch recht rasch zerfielen; aus verdünntem Alkohol ergab sich dasselbe Produkt wie aus verdünntem Eisessig. Alle diese Modifikationen ergaben nach 1—2stündigem Trocknen bei 110° ein gelbes Pulver vom Schmelzpunkt 257°. Daß es sich nicht um verschiedene isomere Verbindungen handelt, geht auch daraus hervor, daß sämtliche Verbindungen bei der Reduktion das gleiche Amin ergaben (vergl. 1-Amino-2-oxyanthrachinon am Ende dieser Arbeit). Trotz mehrfacher C,H und N-Analysen, sowie Wägungen vor und nach dem Trocknen, konnte der zweifellos vorhandene Gehalt an Kristallwasser oder -Alkohol oder -Essigsäure wegen der äußerst labilen Natur der Verbindungen quantitativ nicht festgestellt werden.

Die Analyse des bei 257° schmelzenden Pulvers ergab folgendes:

0,0867 g gaben 0,1986 g CO_2
0,0216 g H_2O
0,1403 g gaben 6,95 ccm N bei 24° und 734,5 mm
Für $C_{14}O_5H_7N$ (Mol. Gew. 269,07).

Berechnet:	Gefunden:
C: 62,44%	62,47%
H: 2,62%	2,79%
N: 5,21%	5.39%.

1-Nitro-2-oxyanthrachinon zieht direkt auf Wolle. 1 g der Verbindung wurde in der berechneten Menge Alkali gelöst und in wässriger Lösung mit Eisessig wieder gefällt. In der auf diese Weise erhaltenen feinen Verteilung des Stoffes wurden 10 g Wolle eine halbe Stunde gekocht, bis nahezu der gesamte Stoff auf der Faser niedergeschlagen war. Die Wolle wurde dann gewaschen, nachgeseift und getrocknet, ohne daß die ursprünglich entstandene Färbung, ein helles, leuchtendes Orange erheblich verändert worden wäre.

Daß dieser Verbindung die angenommene Konstitution zukommt, werde ich am Schluß dieser Arbeit beweisen.

Methylierung des 1-Nitro-2-Oxyanthrachinons.

Bei dieser Methylierung wurde zunächst analog wie bei der Methylierung von Oxyanthrachinon verfahren. 10 g Nitrooxyanthrachinon wurden mit 2,5 g KOH und 50 ccm Wasser versetzt und mit 10 ccm Dimethylsulfat auf dem Wasserbad unter stetem Alkalizusatz erwärmt, bis auch hier die konstant rote Färbung der Lösung die beendete Ausscheidung des Reaktionsproduktes anzeigte. Nach Zerstörung des überschüssigen Dimethylsulfats durch Kochen mit Alkali wurde das gebildete Nitromethoxyanthrachinon abfiltriert und mit kochen-

dem Alkali mehrmals ausgezogen. Der gelblich-weiße Rückstand wurde nunmehr zur Entfernung geringer Mengen des Dimethyläthers des Alizarins mit heißem Alkohol behandelt. Die Entstehung dieses Stoffes aus Nitromethoxyanthrachinon und methylalkoholischem Kali, das sich hier im Verlauf der Reaktion aus Dimethylsulfat und Alkali bildet, soll später besprochen werden. (Vergl. D. R. P. 158278, Friedländer VIII, 265 Verfahren zur Darstellung von Orthodimethoxyanthrachinonen aus Orthonitromethoxyanthrachinonen). Nach dem Umkristallisieren des Niederschlages aus Eisessig erhielt man gelblich weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 271°. Daß das um 10° niedriger schmelzende, mit Anthrachinon verunreinigte Produkt der Hauptsache nach den gleichen Stoff enthielt, ergab sich aus der Identität der aus beiden Verbindungen erhaltenen Amine, die von mitgeführtem Anthrachinon leichter gereinigt werden konnten.

Auf diese Weise war es mir zwar gelungen, reines Nitromethoxyanthrachinon zu erhalten, doch war die Ausbeute derart gering (kaum mehr als 20% der Theorie) daß ich wenigstens versuchen wollte, das unverändert gebliebene Nitrooxyanthrachinon aus dem alkalischen Filtrat auszufällen und neuerlich zu verarbeiten. Es stellte sich jedoch heraus, daß der nach dem Ansäuern erhaltene braune Niederschlag kein reines Ausgangsmaterial mehr enthielt. Wahrscheinlich hatte das während der oben beschriebenen Reaktion entstandene methylalkoholische Kali partielle Reduktion eines Teiles des Nitrooxyanthrachinons bewirkt. Eine Untersuchung des Niederschlages blieb erfolglos, da ich den Stoff nicht kristallisiert zu erhalten vermochte.

Der Grund des schlechten Verlaufes der Methylierung schien hauptsächlich in der Schwerlöslichkeit des Alkalisalzes des Ausgangsmaterials zu liegen. Diese Vermutung wurde durch die bereits erwähnte äußerst leichte

Methylierbarkeit des Oxyanthrachinons, dessen Alkalisalz selbst bei niedriger Temperatur leicht wasserlöslich ist, bestätigt. Die Annahme fand aber eine weitere Stütze in dem später nahezu erfolglos unternommenen Versuch, 1-Amino-2-oxyanthrachinon zu methylieren. (Die Ausbeute betrug hier kaum 5—7% der Theorie.) Tatsächlich ist das Alkalisalz dieser Verbindung bedeutend schwerer löslich als das des Nitrooxyanthrachinons, das auch in Bezug auf seine Methylierbarkeit zwischen den beiden lezterwähnten Verbindungen steht.

Ich war also genötigt, die Methylierung entweder mit suspendiertem, ungelöstem Alkalisalz oder in großer Verdünnung oder bei bedeutend höherer Temperatur vorzunehmen. Alle drei Versuche ergaben ein gleich schlechtes Resultat, welches in erster Linie auf die offensichtliche Zerstörung des Dimethylsulfats durch das anwesende Alkali zurückzuführen war, welche Reaktion in diesem Fall eben viel leichter eintrat als die Methylierung des Nitrooxyanthrachinons. Die zur Umgehung dieser Schwierigkeit angestellten Versuche, mit der molekularen Menge Alkali event. unter langsamem Zutropfen zu dem fertigen Reaktionsgemisch, mißlangen sämtlich. Erst als ich statt Alkali Natriumkarbonat anwandte, erhielt ich eine wesentlich bessere Ausbeute.

10 g 1-Nitro-2-oxyanthrachinon wurden mit 2 g calc. Na_2CO_3 (etwas mehr als die molekulare Menge) und 40 ccm Wasser versetzt und auf etwa 80° erwärmt. Das Ausgangsmaterial löste sich unter starker Kohlensäureentwicklung. Nach dem Abkühlen der Lösung, wobei sich ein Teil des Alkalisalzes wieder ausschied, wurde Dimethylsulfat (10 ccm) zugesetzt und unter stetem Schütteln das Reaktionsgemisch neuerdings auf etwa 80° erwärmt. Durch Zusatz von Soda wurde die Lösung während der ganzen Dauer der Reaktion alkalisch erhalten, die im übrigen, wie bereits oben beschrieben, zu Ende geführt wurde. Die Zer-

störung des überschüssigen Dimethylsulfats wurde auch hier mittelst Alkali vorgenommen.

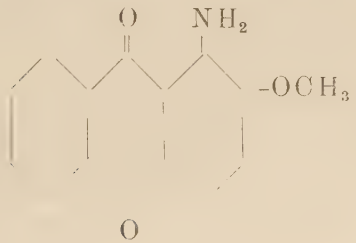
Die Ausbeute des nach dieser Methode erhaltenen 1-Nitro-2-methoxyanthrachinons betrug 60—65% der Theorie. Der Stoff besteht, wie oben beschrieben, aus gelblich weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 271°.

Analyse:

0,3367 g gaben 15,3 ccm N bei 18,5° und 743 mm
Für $C_{15}O_5H_9N$ (Mol. Gew, 283,08.)

Berechnet:	Gefunden:
N: 4,95 %	5,09 %.

1-Amino-2-Methoxyanthrachinon.



Die Reduktion des Nitromethoxyanthrachinons zu Aminomethoxyanthrachinon wurde zuerst mittelst wässerig alkalischer Na_2S Lösung versucht. Da diese sich jedoch als zu schwach erwies, benutzte ich später alkoholisch alkalisches Na_2S.

40 g Na_2S werden in 50 ccm Alkohol unter Erwärmen gelöst und in der Siedehitze mit einer gleichfalls kochenden Suspension von 10 g Nitromethoxyanthrachinon in 50 ccm Alkohol und 5 ccm alkoholischem Kali (10%) versetzt.

Fast augenblicklich tritt vorübergehende Lösung mit brauner Farbe ein, die bald in ein intensives Blau-

violett übergeht, während ein roter Niederschlag von Aminomethoxyanthrachinon sich auszuscheiden beginnt. Nach etwa einstündigem Digerieren auf dem Wasserbad unter stetem Ersatz des verdampften Alkohols ist die Reaktion beendet. Das Reaktionsgemisch wird hierauf mit dem doppelten Volumen kalten Wassers verdünnt und filtriert. Der rote Rückstand wurde aus Eisessig umkristallisiert, wobei rote Nadeln vom Schmelzpunkt 223° entstanden.

Die Ausbeute an Aminomethoxyanthrachinon betrug nur 45% der theoretischen, da neben der Reduktion des Nitromethoxyanthrachinons noch eine andere Reaktion vor sich geht, die im folgenden Abschnitt besprochen werden soll.

Ein Versuch, das Aminomethoxyanthrachinon in besserer Ausbeute durch Methylieren von Aminooxyanthrachinon zu erhalten, mißlang, wie bereits erwähnt wurde.

Analyse:

0,2999 g ergaben 15,1 ccm N bei 25° und 746 mm

Für $C_{15}O_3H_{11}N$ (Mol. Gew. 253,10)

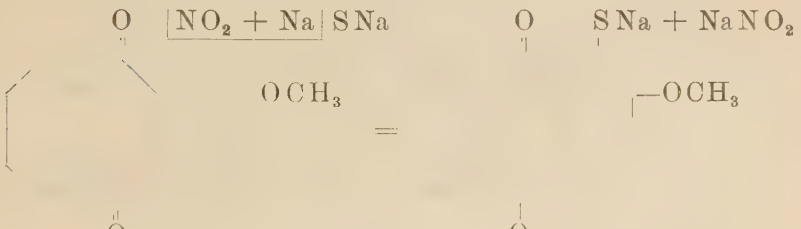
Berechnet:	Gefunden:
N : 5,54%	5,48%.

2-Methoxy-1-Anthrachinonmerkaptan.

Wie schon im vorhergehenden Abschnitt vorausgeschickt wurde, geht bei der Behandlung von Nitro-

methoxyanthrachinon mit Na_2S in alkaholisch alkalischer Lösung neben der Reduktion zur entsprechenden Aminoverbindung noch eine andere Reaktion vor sich, die, wie aus der Ausbeute ersichtlich, mit gleicher Leichtigkeit eintritt und verläuft wie jene. Übrigens konnten trotz mehrfacher Versuche mit wechselnden Mengen von Na_2S und verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen keine wesentlichen Verschiebungen hinsichtlich der Ausbeuten der Reaktionsprodukte erzielt werden.

Bei der im vorigen Abschnitt geschilderten Reaktion wurde nach Abscheidung des Amins ein Filtrat von auffallend intensiv blau violetter Farbe erhalten, das sich bei genauer Untersuchung als wässrig-alkalische Lösung des 2-Methoxy-1-Anthrachinonmerkaptans herausstellte, das offenbar nach folgender Reaktion entstanden war:



Ein Analogon zu diesem Vorgang, das die obige Formulierung bestätigt, bildet die durch das D. R. P. 206536 (Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. Elberfeld) geschützte Reaktion, die den Austausch von Halogen gegen SH in Anthrachinonderivaten mittelst Na_2S bezweckt. Auf die leichte Beweglichkeit der Nitrogruppe in Anthrachinonderivaten nach dieser Richtung hatte schon früher Gattermann[1] hingewiesen, indem er fand, daß die NO_2 Gruppe bei Behandlung mit aromatischen Merkap-

[1] Sitzungsber. der Heidelberger Akademie der Wissenschaften, Math.-Naturw.-Klasse. Jahrgang 1910. 5 Abhandlung Seite 3.

tiden durch den Merkaptanrest ersetzt wurde, wodurch allerdings nur aromatische Thioäther aber keine freien Anthrachinonmerkaptane erhalten werden konnten.

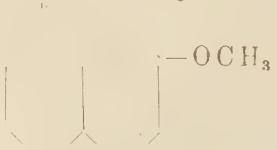
Das Merkaptan mußte vor der weiteren Verarbeitung von dem in großen Mengen in der Lösung enthaltenen Na_2S befreit werden, da dasselbe eine Oxydation oder die Einwirkung von Halogenalkylen unmöglich machte, oder doch, wie einige Versuche ergaben, die Ausbeute erheblich verschlechterte, während der stets auftretende Schwefel die Reinigung des Reaktionsproduktes erschwerte.

Die Lösung wurde vorsichtig mit HCl angesäuert, so daß alles Merkaptan mit möglichst wenig Schwefel ausfiel. Das orangerote, flockige Merkaptan wurde an der Saugpumpe möglichst rasch abfiltriert (was ohne weitere Vorsichtsmaßregeln geschehen konnte, da es gegen Oxydation verhältnismäßig widerstandsfähig war) und dann in wenig alkoholischem Kali und einigen Kubikzentimetern Wasser in der Hitze gelöst. Die Lösung wurde hierauf filtriert und erhielt nunmehr nahezu reines Kaliummerkaptid.

Da es nicht gelang, kristallisiertes Disulfid zu erhalten, wurde das Merkaptan durch seinen im nächsten Abschnitt beschriebenen Methyläther identifiziert.

Auch die auf Wolle erhaltene 10%ige Dilsulfidausfärbung stimmte mit der des später aus dem Rhodanid erhaltenen Merkaptans in der Nuance recht gut überein, worauf hier nur vorläufig hingewiesen werden soll.

Methyläther des Merkaptans.



Die Lösung von 1,5 g gereinigten Kaliummerkaptids (berechnet aus der Differenz der verwendeten Menge Nitromethoxyanthrachinon und der erhaltenen Menge Amin) wurde mit einem geringen Überschuß der molekularen Menge Jodmethyl (etwa 0,8—0,9 g) versetzt und eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Ausscheiden des Äthers, während dessen die Lösung langsam eine rotviolette Färbung angenommen hatte, wurde mit der doppelten Menge kalten Wassers verdünnt und der Äther abfiltriert. Das Rohprodukt, das unter dem Mikroskop deutlich rote Nädelchen erkennen ließ, wurde aus Eisessig umkristallisiert. Man erhielt rote Nadeln vom Schmelzpunkt 155°.

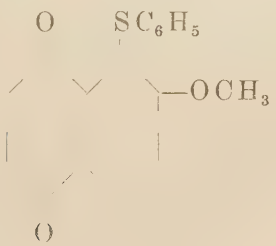
Die Ausbeute war nahezu quantitativ.

Analyse:

0,1147 g gaben 0;0938 g $BaSO_4$
Für $C_{16}H_{12}O_3S$ (Mol. Gew. 284,17).

Berechnet:	Gefunden:
S : 11,29%	11,23%.

Phenyläther des Merkaptans.



Diese Verbindung wurde nicht wie die vorhergehende aus dem Merkaptan, sondern nach der bereits erwähnten

Gattermannschen Reaktion aus Nitromethoxyanthrachinon und Thiophenol erhalten.

1 g Nitromethoxyanthrachinon wurde in 10 ccm 10%igem alkoholischen Kali und 20 ccm Alkohol suspendiert und das Gemisch auf dem Wasserbad einige Minuten erwärmt. Hierauf wurde 0,4 g Thiophenol hinzugesetzt und unter häufigem Ersatz des verdampften Alkohols die Lösung etwa 3/4 Stunden in gelindem Sieden erhalten, bis alles Nitromethoxyanthrachinon gelöst war und die Lösung eine tief rot-violette Färbung angenommen hatte. Beim langsamen Erkalten kristallisierten daraus große rote stark glänzende Nadeln, die ihren Schmelzpunkt von 175° auch nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol beibehielten.

Die Ausbeute betrug etwas über 1 g, also etwa 80% der Theorie.

Analyse:

0,1464 g gaben 0,0997 g $BaSO_4$
Für $C_{21}H_{14}O_3S$ (Mol. Gew. 346,18).

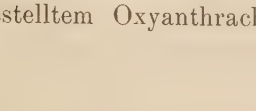
Berechnet:	Gefunden:
S: 9,26%	9,36%.

Es sei hier noch erwähnt, daß die analoge Reaktion mit Nitrooxyanthrachinon nicht gelang, was den sonstigen Erfahrungen über verminderte Reaktionsfähigkeit der Anthrachinonderivate bei Gegenwart freier OH Gruppen entspricht. Ich fand diese Beobachtung auch bei später zu erwähnenden Versuchen mit 1-Amino-2-oxyanthrachinon bestätigt, dessen Aminogruppe im Gegensatz zu der der entsprechenden Methoxyverbindung durch eine auffallende Unbeweglichkeit charakterisiert ist.

Interessant ist, daß im speziellen Fall des Nitrooxyanthrachinons bei der Behandlung mit Thiophenol nicht unerhebliche Mengen β-Oxyanthrachinons ent-

standen, was durch den Schmelzpunkt des Produktes festgestellt wurde, der ebenso wie der Mischschmelzpunkt mit direkt hergestelltem Oxyanthrachinon 304° betrug.

1-Rhodan-2-methoxy-anthrachinon.



10 g Aminomethoxyanthrachinon wurden in 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Hierauf wurden unter fortgesetztem Rühren im Lauf einer halben Stunde 60 ccm Nitrosylschwefelsäure (1 g $NaNO_2$ auf 15 ccm H_2SO_4) hinzugefügt. Die Lösung wurde über Nacht stehen gelassen und dann auf Eis gegossen. Hierbei schied sich das weiße kristallinische Diazoniumsulfat nur zum allerkleinsten Teil aus. Es wurde mit mehr Wasser in Lösung gebracht und durch Filtrieren vom unveränderten Amin und dem entstandenen Oxymethoxyanthrachinon getrennt. Da das Diazoniumsulfat auch durch Aussalzen nicht vollständig und rein aus seiner Lösung zu erhalten war, wurde, um trotzdem reines Rhodanid, unter Vermeidung größerer Verluste, zu erhalten, folgendermaßen verfahren. Die Lösung wurde mit 20 ccm Rhodankaliumlösung (20%) versetzt; fast augenblicklich trat die Umsetzung ein und es bildete sich rotes kristallinisches Diazorhodanid, welches rasch abfiltriert und in 2 Litern schwach angesäuerten Wassers suspendiert wurde. Das nunmehr folgende

Verkochen der Lösung nahm ziemlich viel Zeit (etwa 1 Stunde) in Anspruch, da das Diazorhodanid nur langsam zersetzt wurde. Nach dem Aufhören der Stickstoffentwicklung wurde das in gelben Flocken ausgeschiedene Rhodanid abfiltriert und zweimal aus Eisessig und hierauf aus o-Nitrotoluol umkristallisiert. Es bildet seidenglänzende, gelbgrüne Nadeln vom Schmelzpunkt 243°. Die Ausbeute an Rohprodukt entsprach nahezu der Theorie.

Analyse:

0,1895 g ergaben 8,2 ccm N bei 21° und 742 mm
0,1674 g „ 0,1307 g $BaSO_4$
Für $C_{16}H_9O_3SN$ (Mol. Gew. 295,15).

Berechnet:	Gefunden:
N: 4,75%	4,78%
S: 10,87%	10,73%.

Spaltung des 1-Rhodan-2-methoxy-anthrachinons.

5 g Rhodanid wurden mit 10 ccm Alkohol verrieben und nach Zusatz von 10 ccm alkoholischem Kali (10%) kurze Zeit gekocht. Um das gebildete Merkaptid vollständig zu lösen wurde mit der gleichen Menge heißen Wassers verdünnt. Beim Filtrieren der intensiv blauvioletten Lösung ergab sich kein Rückstand.

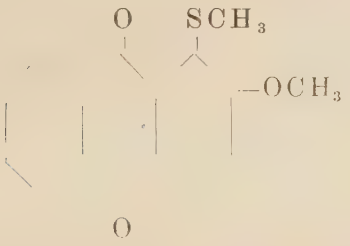
Um die färbenden Eigenschaften des Merkaptans, resp. des entsprechenden Disulfids zu prüfen, wurde eine 10%ige Ausfärbung auf Wolle vorgenommen.

Die aus 0,5 g Rhodanid auf obigem Wege erhaltene Merkaptidlösung wurde mit Essigsäure schwach angesäuert, wobei das Merkaptan in sehr feiner Ver-

teilung ausfiel. In dieser Suspension wurden 5 g Wolle etwa dreiviertel Stunden lang gekocht, bis nahezu das ganze Merkaptan auf der Faser niedergeschlagen war. Die Ausfärbung wurde hierauf nachgewaschen, geseift und getrocknet, wobei keine Änderung der Farbe mehr eintrat. Wie bei der geringen Beeinflussung der färbenden Eigenschaften der α-Merkaptane durch andere nichtauxochrome Substituenten[1] zu erwarten war, erhielt ich ein ziemlich helles Goldgelb, das mit geringen Nuanceunterschieden alle α-Merkaptane liefern.

Sowohl die Farbe der Merkaptidlösung als die Ausfärbung auf Wolle zeigten die erwartete Gleichheit mit den entsprechenden Eigenschaften der aus Nitromethoxyanthrachinon mit Na_2S erhaltenen Verbindung. Die tatsächliche Identität der beiden Stoffe wird durch den nunmehr zu besprechenden Methyläther dargetan werden.

Methyläther.

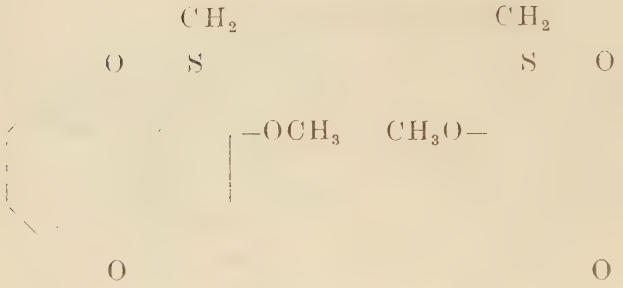


1 g Rhodanid wurde auf dem eben beschriebenen Wege gespalten und die Merkaptidlösung mit der berechneten Menge Jodmethyl versetzt. Die Lösung wurde hierauf in der bereits geschilderten Weise verarbeitet.

[1] Vergl. Gattermann, Sitzungsbericht der Heidelberger Akademie der Wissenschaften. Mathem. Naturw. Klasse Jahrgang 1910. 5. Abhandlung Seite 15.

Die schließlich erhaltenen gelbroten Nadeln unterschieden sich von dem früher erwähnten Produkt nur durch eine etwas hellere Farbe, zeigten jedoch den erwarteten Schmelzpunkt von 155°. Auch der Schmelzpunkt eines Gemisches aus gleichen Teilen der beiden Produkte ergab keine Depression. Die Ausbeute war sehr gut.

Äthylenäther.



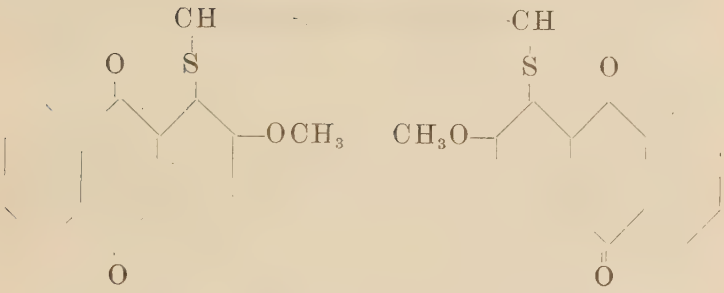
2 g Rhodanid wurden zum Merkaptid verseift und dann in möglichst konzentrierter alkoholischer Lösung mit einem geringen Überschuß von Äthylenbromid (0,7 bis 0,8 g) versetzt. Die blauviolette Lösung wurde in einem Kolben mit Rückflußkühler etwa zwei Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, wobei die Farbe zunächst in rot und dann in braun überging, während ein äußerst fein verteilter Niederschlag ausfiel. Schließlich wurde über freier Flamme nochmals kurz aufgekocht und nach dem Erkalten filtriert. Der Rückstand ergab bei der Prüfung mit dem Kupferdraht keine Halogenreaktion, ein Zeichen, daß kein Bromäthyläther entstanden war. Der Äther wurde dann zur Entfernung geringer Verunreinigungen von Disulfid mit heißem Eisessig ausgezogen und zweimal aus Nitrobenzol umkristallisiert. Ich erhielt rote mikroskopische Nädelchen vom Schmelzpunkt 284°. Die Ausbeute betrug etwa 60% der Theorie.

Analyse:

0,1358 g ergaben 0,1118 g $BaSO_4$
Für $C_{32}H_{22}O_6S_2$ (Mol. Gew. 566,32).

Berechnet:	Gefunden:
S : 11,33 %	11,31 %.

Acetylenäther.



Die aus 2 g Rhodanid erhaltene Merkaptidlösung wurde mit einem geringen Überschuß der berechneten Menge Dichloräthylen (etwa 0,5 g) versetzt und in einem Kolben mit Rückflußkühler auf dem Wasserbad etwa 2 Stunden in gelindem Sieden erhalten, wobei die Farbe der Lösung sich nicht erheblich änderte. Beim Erkalten schied sich der Äther als braun-schwarzer kristallinscher Niederschlag am Boden des Gefäßes ab. Er wurde abfiltriert, zur Entfernung von überschüssigem Dichloräthylen mit Alkohol und heißem Wasser gut ausgewaschen und aus Pyridin umkristallisiert. Man erhielt daraus dunkelrotbraune, mikroskopisch kleine Nadeln vom Schmelzpunkt 261°.

Die Ausbeute betrug nur 40 % der Theorie. Eine wesentlich bessere Ausbeute konnte ich erzielen, wenn ich die Reaktion unter Druck vor sich gehen ließ. 2 g Rhodanid wurden wie oben verseift, mit 0,5 g

Dichloräthylen versetzt und hierauf im Bombenrohr 3 Stunden auf 110° erhitzt wurde. Der abgeschiedene Äther wurde wie oben behandelt. Die Ausbeute betrug 75—80% der Theorie.

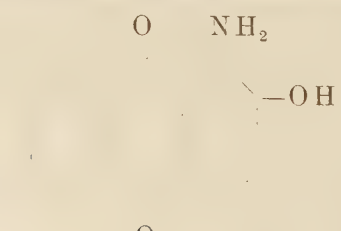
Analyse:

0,0816 g ergaben 0,0670 g $BaSO_4$
Für $C_{32}H_{20}O_6S_2$ (Mol. Gew. 564,3)

Berechnet:	Gefunden:
S : 11,37%	11,28%.

Um den Nachweis zu führen, daß es sich in allen bisher besprochenen Fällen tatsächlich um 1,2 Derivate des Anthrachinons handelte, wurden einige Verbindungen hergestellt, die in folgendem geschildert werden sollen.

1-Amino-2-oxyanthrachinon.



Diese Verbindung wurde durch Reduktion aus 1-Nitro-2-oxyanthrachinon gewonnen. Da das Reduktionsprodukt alkalilöslich ist, so konnte zu der Reduktion Na_2S nicht gut verwendet werden, da man beim

Ansäuern der Lösung das Aminooxyanthrachinon stark mit Schwefel verunreinigt erhalten hätte. Es wurde deshalb in diesem Fall Traubenzucker als Reduktionsmittel verwendet. (Vergl. Wacker, Ber. 35,667).

3 g 1-Nitro-2-oxyanthrachinon wurden in wenig wässerigem Alkali gelöst und mit 50 ccm Wasser versetzt. Die rote Lösung wurde zum Sieden erhitzt und hierauf in dieselbe 3 g Traubenzucker in kleinen Mengen im Verlauf weniger Minuten eingetragen. Die rote Farbe bekam nach kurzer Zeit einen Stich ins Bläuliche und schlug schließlich in ein tiefes Violett um. Nach etwa 15 Minuten trat keine Farbenänderung mehr ein und die Reaktion war beendet. Die Lösung wurde mit Salzsäure schwach angesäuert, wobei das Amin als roter Niederschlag ausfiel, der abfiltriert und aus Alkohol umkristallisiert wurde. Ich erhielt daraus tief dunkelrote, lange, glänzende Nadeln, die bei etwa 250° sublimieren, ohne zu schmelzen.

Auch das Amin enthält wie die entsprechende Nitroverbindung Kristallwasser. Wieviel, konnte trotz mehrerer Versuche aus denselben Gründen wie dort, nicht konstatiert werden. Vor der Analyse wurden die roten Nadeln längere Zeit bei 110° getrocknet, wobei sie in ein rotes Pulver zerfielen.

Analyse:

0,2301 g ergaben 12,25 cm N bei 25° und 743 mm
Für $C_{14}H_9O_3N$ (Mol. Gew. 239,08)

Berechnet:	Gefunden:
N : 5,86%	5,77%

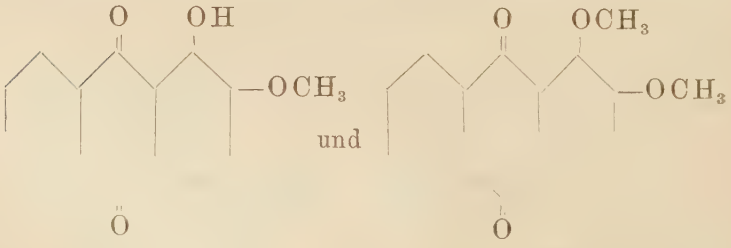
Dieselbe Verbindung kann aus Alizarin durch Erhitzen mit NH_3 unter Druck hergestellt werden (Liebermann (Ann. 183,207). Ein derart erhaltenes Präparat stand mir durch die Güte der Farbenfabriken vorm.

Fr. Bayer & Co. zu Elberfeld zur Verfügung; da jedoch, wie bereits erwähnt, ein Schmelzpunkt nicht festgestellt werden konnte, mußte ich mich darauf beschränken, die Identität der beiden Stoffe aus der vollständigen Übereinstimmung der von ihnen erhaltenen Absorptionsspektren zu konstatieren.

Ich versuchte deshalb, um sicherer zu gehen, das von mir dargestellte Amin zu diazotieren, um daraus durch Verkochen Alizarin zu erhalten. Doch mißlangen alle Versuche, die ich mit wäßrigen, salzsauren oder schwefelsauren Lösungen, unter Anwendung festen oder wässerigen Natriumnitrits, mit Nitrosylschwefelsäure, Äthylnitrit und selbst mit gasförmiger salpetriger Säure unternahm, da sie stets nur eine minimale Menge Diazoniumsalz, stark verunreinigt mit unverändertem Amin und bereits entstandenen Alizarin ergaben. Letzteres konnte aus diesem Gemisch auf keine Weise rein erhalten werden.

Der endgültige Stellungsbeweis wurde deshalb auf einem anderen Wege vorgenommen.

β-Methyläther und Dimethyläther des Alizarins.



Graebe und Aders erhielten durch Methylierung von Alizarinnatrium einen Methyläther des Alizarins (Annalen 318,369) den sie aus theoretischen Gründen als den β-Äther bezeichneten. Später gelang es Decker

und Laube (Ber. 39,115), denselben Äther neben dem Dimethyläther des Alizarins darzustellen, als sie 1-Chlor-2-Methoxyanthrachinon mit methylalkoholischem Kali unter Druck erhitzten. Hiermit war der Beweis erbracht, daß es sich tatsächlich um den β-Äther handelte. Er wurde aus Alkohol umkristallisiert und von den Verfassern übereinstimmend in Form orangeroter Nadeln vom Schmelzpunkt 224°—226° (corr. 233°) erhalten.

Die nunmehr von mir angestellten Versuche, den β-Äther durch Diazotieren und Verkochen von Aminomethoxyanthrachinon zu erhalten, mißlangen jedoch. Beim Verkochen des Diazoniumsulfats, das nach der beim Rhodanid angegebenen Vorschrift erhalten worden war, entstand nahezu kein Niederschlag. Dagegen nahm die gelbe Farbe der Lösung an Intensität zu. Es scheint, daß der Hauptsache nach Sulfosäure entstanden war.

Schließlich gelang es mir, den gesuchten Äther aus Nitromethoxyanthrachinon herzustellen, indem ich eine Patentschrift (D. R. P. 158278, Friedländer VIII, 265) der Höchster Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning benützte.

1 g Nitromethoxyanthrachinon wurde mit 1 g KOH und 10 ccm Methylalkohol 8 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Das Ausgangsmaterial ging während dieser Zeit mit brauner Farbe vollständig in Lösung. Nach dem Abkühlen kristallisierte daraus der gebildete Dimethyläther des Alizarins in schmutzigweißen Nadeln, die noch ziemlich stark mit Nitromethoxyanthrachinon verunreinigt waren. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus Alkohol wurde dieses entfernt und der Äther in schönen silberfarbigen Nadeln erhalten, die bei 204° schmolzen. Decker und Laube geben den Schmelzpunkt mit 210° an; wahrscheinlich enthielt der von mir dargestellte Äther geringe Verunreinigungen von Nitromethoxyanthrachinon, das sich zu einem kleinen Teil auch in Alkohol löst.

2 g des Dimethyläthers wurden durch Verseifung in den β-Methyläther übergeführt. Zu diesem Zweck wurden sie in 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst und etwa 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Die anfangs blaurote Lösung wurde gegen Ende der Reaktion tief bordeaurot. Die erkaltete Lösung wurde auf Eis gegossen und der abgeschiedene rote Niederschlag aus Alkohol zweimal umkristallisiert. Hierbei wurde der β-Methyläther in den bereits beschriebenen orangeroten Nadeln vom Schmelzpunkt 225° erhalten.

Damit ist der Beweis für die Struktur des Nitromethoxyanthrachinons als 1,2 Derivat des Anthrachinons erbracht, und da alle anderen in dieser Arbeit beschriebenen Stoffe durch einfache Reaktionen mit dem Nitromethoxyanthrachinon in Verbindung stehen, ist somit auch deren Struktur klargestellt.

Zusammenstellung

der in dieser Arbeit dargestellten und beschriebenen Verbindungen:

β-Methoxyanthrachinon	$C_{15}O_3H_{10}$
1-Nitro-2-Methoxyanthrachinon	$C_{15}O_5H_9N$
1-Nitro-2-Oxyanthrachinon	$C_{14}O_5H_7N$
1-Amino-2-Methoxyanthrachinon	$C_{15}O_3H_{11}N$
2-Methoxy-1-Anthrachinonmerkaptan	$C_{15}O_3H_{10}S$
Methyläther des Merkaptans	$C_{16}O_3H_{12}S$
Phenyläther des Merkaptans	$C_{21}O_3H_{14}S$
1-Rhodan-2-methoxyanthrachinon	$C_{16}O_3H_9SN$
Merkaptan durch Spaltung des Rhodanids	$C_{15}O_3H_{10}S$
Methyläther aus diesem	$C_{16}O_3H_{12}S$
Äthylenäther des Merkaptans	$C_{32}O_6H_{22}S_2$
Acetylenäther des Merkaptans	$C_{32}O_6H_{20}S_2$
1-Amino-2-Oxyanthrachinon	$C_{14}O_3H_9N$
Dimethyläther des Alizarins	$C_{16}O_4H_{12}$
β-Methyläther des Alizarins	$C_{15}O_4H_{10}$

Zum Schlusse möchte ich mir gestatten, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Gattermann, dem ich die Anregung zu dieser Arbeit verdanke, und der mich jederzeit mit Rat und Hilfe wohlwollend unterstützt hat, meinen innigsten Dank auszusprechen.

Freiburg i. B., 24. Januar 1911.